

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-1780

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 09 J 3/14識別記号  
JBM庁内整理番号  
6681-4J

④ 公開 昭和64年(1989)1月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 接着剤の製造法

① 特 願 昭62-156453

② 出 願 昭62(1987)6月25日

⑭ 発 明 者 磯 部 安 司 愛知県名古屋市中区船見町1丁目1番地 東亜合成化学工業株式会社研究所内  
⑮ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

接着剤の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 皮膜形成能を持つ重合体により水中に乳化されたアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体100重量部、カプセル化された有機過酸化物0.2～3重量部、及び当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤0.1～2重量部からなる混合物を実質的に酸素の不存在下で攪拌することを特徴とする接着剤の製造法

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は一液型接着剤に関するものであり、特に増粘された、接着速度が大きく常温硬化型でかつポットライフの長く、さらに水性状組成物となすことによって、塗工性を付与した嫌気性接着剤に関するものである。

この接着剤は、ドライタッチに仕上げることでできるためネジのゆるみ止め用接着剤或いは積層板のフィルム型接着剤として好適なものである。

## 〔従来の技術〕

従来、急速に硬化する一液型の常温硬化型接着剤としてはアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体（以下「(メタ)アクリレート単量体」と称する。）を主成分とする嫌気硬化性組成物が用いられてきた。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の嫌気硬化性組成物は機械的に混合された各成分からなり、実質的に酸素が存在する状態では油性を有し、実質的に酸素から遮断されると粘性を制御出来ない状態で急速に硬化する組成物である。この為、硬化以前は油性の(メタ)アクリレート単量体、過酸化物或いは硬化促進剤の主体をなすアミン類等の成分により、薬傷の危険性、不安定なポットライフ性、被着剤の選択性或いは不適当な粘性による塗工不良

BEST AVAILABLE COPY

性などの欠点を有していた。

#### (イ) 発明の構成

##### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、水中に乳化された(メタ)アクリレート100重量部、カプセル化された有機過氧化物0.2~3重量部及び当該有機過氧化物とレドックス系を形成する還元剤(以下「促進剤」と称する。)0.1~2重量部と $\mu$ からなる混合物(以下「未処理混合物」と称する。)を実質的に酸素不存在下で攪拌することを特徴とする接着剤の製造法に関するものであり、この方法により増粘された水性状の接着剤を得ることを特徴とする。

##### 〔水中に乳化された(メタ)アクリレート単量体〕

本発明における(メタ)アクリレート単量体の乳化方法は次のとおりである。

水溶性状態で界面活性があり、且つ数平均分子量が5000~50,000程度の重合体の水溶液中に高攪拌下で(メタ)アクリレート単量

- (2) 体を徐々に添加すれば容易に乳化される。次いで皮膜形成能を持つ水溶性若しくは乳化性<sup>★</sup>重合体を加え、混合すると本発明に使用され得る水中に乳化された(メタ)アクリレート単量体を得ることが出来る。

別の方法として皮膜形成能を持ち、さらに水溶液として界面活性及び高粘性を付与出来る重合体を使用した場合には1段の方法で目的物を得ることが出来る。

本発明における(メタ)アクリレート単量体の乳化において(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して当該重合体2~10重量部及び純水50~250重量部の割合で用いることが好ましく、製造されたエマルジョンは、B型粘度計により20rpmで1000~30000cpsの粘度を示し、且つ分散された(メタ)アクリレート単量体の油滴の径が10~200 $\mu$ であることが好しい。

本発明に使用される(メタ)アクリレート単量体としてはメチル(メタ)アクリレート、エ

チル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリンジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -ブトキシエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスファイト、アセトキシエチル(メタ)アクリレート及びメチルカルビトール(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート、或いはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、多塩基酸とポリオール及び(メタ)アクリル酸より脱水縮合ポリエステル化反応により得られるポリエステルジ(メタ)アクリレート、エポキシ化ビスフェノールAジ(メ

タ)アクリレート、エポキシ化ビスフェノールAとエチレングリコール又はジエチレングリコール或いはトリエチレングリコールとの縮合体と(メタ)アクリル酸より得られるジ(メタ)アクリレート、ジイソシアネートとグリコール及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートより得られるポリウレタンジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート、さらにグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等と(メタ)アクリル酸から得られる(メタ)アクリレート構造を2個以上含む化合物が挙げられる。

皮膜の形成能を持ち、(メタ)アクリレート単量体を乳化し得る重合体としては、アクリル酸又はメタアクリル酸を5重量%以上共重合体組成にもつアクリル酸エステル系樹脂、酢酸ビニル共重合体或いはメチルビニルエーテル共重合体、ポリビニルピロリドン、ケン化度が50~90モル%であるポリビニルアルコール、エチルセルロース、メトキシヒドロキシプロピル

セルロース、エチレン-マレイン酸無水物共重合体、水溶性ナイロン重合体、或いはポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロック共重合体、尿素-ホルマリン重合体等の水溶性乃至水に対する膨潤度が著しい重合体が挙げられ、又アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、ウレタンエマルジョン、クロロブレン重合体エマルジョン、或いはブタジエン単独重合体乃至は共重合体エマルジョンなどの乳化共重合体が挙げられる。特に此等の重合体を混合して使用すると、本発明方法に好適な条件となる。

#### 〔カプセル化された有機過酸化物〕

粉末状又は液状の有機過酸化物はコアセルベーション法或いは界面重合法を用いると容易にカプセル化することが出来る。コアセルベーション法を用いる場合はゼラチン-アラビアゴムで被膜を形成させる方法が挙げられるが、耐水性を向上させる為にさらにこのコアセルベーションのあと、尿素-ホルマリン-メラミンのブ

ル或いはジアルキルパーオキサイド等を使用することが出来るが、特にベンゾイルパーオキサイド或いはm-トリートイルパーオキサイドが好しい。

カプセル化された有機過酸化物の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して0.2~3重量部が必要である。0.2重量部を満さないときは、接着能が発揮されず、他方3重量部を超える場合は適正量を超えて異物として混入され、接着能が低下する。

#### 〔促進剤〕

促進剤は本発明方法に於いて(メタ)アクリレート単量体を水中に乳化させるときに、当該単量体と同時に仕込み、乳化液乃至水溶液として存在させることが出来る。

促進剤の具体例としては、同時に使用する有機過酸化物の種類に応じて次のものが挙げられる。有機ヒドロパーオキサイド又はパーオキシエステルに対しては銅、コバルト、マンガンなどの有機酸塩、エチレンチオ尿素、テトラメチルテ

(3)レポリマーを存在させて界面重合を続けて行う、2段カプセル化法が好しい。

微粉末状の有機過酸化物の場合は界面重合法を採用するのが好しく、具体的には、pH 7.5~9のメチロール化反応で得た尿素-ホルマリンのプレポリマー中に有機過酸化物を懸濁させ次第にpHを2~3に下げて反応温度を35~40℃に維持してメチレン化反応を行い、過酸化物粉末に生成ポリマーを沈積させながらカプセル化する方法が好適である。

本発明方法に従って当該カプセルを使用する場合、水中に乳化された(メタ)アクリレート単量体及び促進剤との攪拌混合時の安定性及び接着作業時のカプセルの破壊の必要性から、カプセルの粒径は20~100 $\mu$ mが好しく、さらにカプセル中に於ける過酸化物の含有量は10~60重量%が好しい。

本発明で用いる有機過酸化物としては、ヒドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステ

オ尿素、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトエタノール、或いはチオリソ酸などのメルカプト化合物、ヒドラジン、2-ヒドロキシエチルヒドラジン或いはベンゾイルヒドラジンなどのヒドラジン誘導体、p-トリフェノールスルフィン酸ソーダ、L-アスコルビン酸、或いはトリエチレンジアミンが用いられる。ジアルキルパーオキサイドに対してはジメチルアニリン、ジメチル-p-トリルイジン、ジエチル-p-トリルイジン、N,N-ジメチル-p-アニシジン、O-スルホ安息香酸イミド或いは前記のメルカプト化合物がそれぞれ好しく用いられる。

促進剤の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して0.1~2重量部が必要である。0.1重量部を満さないときはレドックス反応が弱く、常温以下での接着能を有せず、他方、2重量部を超える場合は、レドックス反応機構のバランスを失ない、接着能が低下し各々不適当である。

#### 〔未処理混合物の増粘方法〕

未処理混合物は実質的に酸素不存在下で撹拌することによって増粘し、本発明の目的とする水性状の接着剤を得ることが出来る。

この際、実質的に酸素不存在下とは、(メタ)アクリレート単量体のレドックス触媒系による重合反応を開始するのに必要な酸素濃度の少ない状態をいい、気相部に酸素又は炭酸ガスを流通させシールする方法等で得ることができる。

又増粘に至る状態とは、未処理混合物に比べて粘度上昇が確認される状態をいい、これにより各成分の混合が充分為されると同時に過酸化物を内包するカプセルの周囲に新たな(メタ)アクリレート単量体から生成する重合体壁膜が形成され、本発明の目的が達成されると考えられる。

増粘の程度は未処理混合物に比べて若干増粘すれば充分であるが10～50%の上昇が好しい。しかしながらゲル状に至り水性状態を失う迄、撹拌を続けて増粘させてはならないことはいうまでもない。

が増大すると考えられる。この段階で本発明方法にとって重要な点は、過酸化物が予じめカプセル化されている必要があり、これにより実質的に酸素が存在しない状態での初期の重合過程が制御され、当該混合物の急激な増粘による硬固状に至らず若干増粘した状態で再現性よく、製品化し得ることが出来る。

本発明の方法で得られる接着剤は被着材への塗工時は水性状態を保持しているので容易に作業が出来て、さらに乾燥後は触媒系の主体である過酸化物がカプセル化されているので(メタ)アクリレート単量体は硬化反応が起ることはなく、被着材面に油層をなし、且つ表面は予じめ存在する重合体により、ドライタ<sup>Y</sup>チな皮膜を形成している。

然して、接着作業時には単に被着材面を摩擦するか又は圧力をかけることにより、カプセルが破壊され、過酸化物が(メタ)アクリレート単量体中に溶出し、同時に促進剤と接触し、硬化反応を開始して、接着能が発揮される。

#### (4) [本発明方法に採用され得る他の物質]

本発明の水性状の接着剤の性質を改良することを目的として、例えばチクソトロピック性を付与する為に、タルク、シリカ、アルミナ或いは炭酸カルシウムを使用し、又さらに長時間のボットライフ性を保つ為にハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,4-ジニトロアニソール或いは2,6-ジ-tert-ブチルp-クレゾールを用いることが出来る。

#### [作用]

本発明において、未処理混合物を実質的に酸素が存在しない状態で撹拌することによって増粘する理由は、カプセル化された有機過酸化物の周囲に乳化された(メタ)アクリレート単量体が吸着乃至浸透して微量の初期重合物が生成したものと考えられる。

これにより有機過酸物に対して密なカプセル化が為されることによりボットライフ性が増大し、さらに当該カプセルの壁膜が(メタ)アクリレート単量体に対して親和性を増し接着能

#### [実施例]

次に本発明をさらに具体的に説明する為に実施例及び比較例を挙げる。

##### 実施例 1

##### (カプセル化されたベンゾイルパーオキシドの製造)

逆流冷却器付き1ℓフラスコに37重量%濃度のホルマリン水溶液350g、尿素131g、及びトリエタノールアミン17gを仕込み、300rpmで70℃にて2時間撹拌して反応させ、pH 8.1及びB型粘度計に於ける20rpmの粘度が8.3cpsである尿素-ホルマリンのプレポリマーを得た。

2ℓビーカーに前記のプレポリマー240gと純水520gを入れホモジナイザーで5000rpmの撹拌下で、1Nの塩酸水溶液12ccの添加によりpHを2.0にして、ベンゾイルパーオキシドの微粉末(平均粒径20μm)128gを仕込み、40℃、5000rpmで6時間撹拌を行った。さらに純水300gを仕込み、

攪拌数を低下させて、40℃、2000rpm (5) で14時間反応を続けて、スラリーを得て、洗浄及び乾燥した。これは尿素-ホルマリン樹脂の皮膜の含有率が79重量%であり、多核上の平均粒径40μmの粉末であった。

(未処理混合物の調整、及び本発明の目的とする接着剤の製法)

2.4ビーカーに純水860g、ゴーセノールGM-1.4(ケン化度86モル%のポリビニルアルコール、日本合成化学工業製)86gを仕込み水溶液にしてから、ホモジナイザーで4000rpmの攪拌下にてNK BPE-200(2,2ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、新中村化学工業製)1030g、O-スルホ安息香酸イミド53g及び2-メルカプトエタノール21gをさらに投入して2時間攪拌を続け水性状乳化液を得た。これはB型粘度計、20rpmで23℃に於ける粘度は9100cpsであった。(以下同一の測定法で粘度を測定する。)

前記の塗工されたネジを40℃で30日間加温を続けたあと、230kg重mのトルクにて締め付けて、23℃で24時間放置後の起動戻しトルクを測定した。

### 3. 耐熱性試験

前記の塗工されたネジを230kg重mのトルクにて締め付けて120℃で24時間加温を続け、120℃に於ける起動戻しトルクを測定した。

此等の試験結果を表1に記す。

#### 比較例1

実施例1に於ける未処理混合物を塗料を空間部に流通させず大気に開放状態で40℃に加温し、ホモジナイザーで2000rpmにて、2時間攪拌を続けた。

得られた試験結果を表1に記す。

#### 比較例2～3

実施例1に於いて未処理混合物の攪拌処理時間或いはカプセル化していない有機過酸化物を使用し、他の条件は実施例1と全く同様に行

った。当該乳化液にこのカプセル化されたベンゾイルパーオキサイド490g(ベンゾイルパーオキサイドの含有量103g)を添加して塗料を空間部に流通させながら40℃に加温し、ホモジナイザーで2000rpmにて、2時間攪拌を続け11000cpsの粘度の増粘された水性状の接着剤を得た。

(水性状の接着剤のボルトネジへの塗工)

8%径、長さ40%の黄色クロメートネジのみぞ部が満されるように当該水性状接着剤0.2gを均一に塗布して、60℃で30分間乾燥を行って表面がタックのない樹脂皮膜を形成し、接着剤が塗工された接着締め付け型のネジを得た。

(接着性能他評価試験)

#### 1. 接着性試験

前記の塗工されたネジを230kg重mのトルクにて締め付け、23℃で24時間放置後の起動戻しトルクを測定した。

#### 2. 接着性能ポットライフ試験

った。

得られた試験結果を表1に記す。

#### 実施例2～8

実施例1に於いて(メタ)アクリレート単量体、カプセル化された有機過酸化物或いは促進剤の種類と量或いは、未処理混合物の処理条件を変更して、他の条件は実施例1と全く同様に行った。

得られた試験結果を表1に記す。

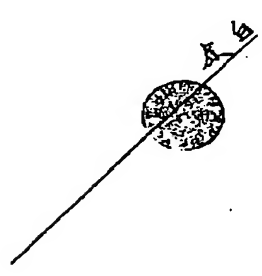


表 - 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
(メタ)アクリレート単量体	NK BPE-200	NK BPE-200	NK BPE-200	NK BPE-200	テトラヒドロフルフリルメタアクリレート	テトラヒドロフルフリルメタアクリレート	トリメチロールプロパントリブクリレート	トリメチロールプロパントリブクリレート	NK BPE-200	NK BPE-200	NK BPE-200
全上使用量	1030g	1030g	1030g	1030g	1030g	1030g	1030g	1030g	1030g	1030g	1030g
有機過酸化剤	ベンゾイルパーオキシサイド	ロートルオパーオキシサイド	クメンハイドロパーオキシサイド	ベンゾイルパーオキシサイド	ベンゾイルパーオキシサイド	ベンゾイルパーオキシサイド	ベンゾイルパーオキシサイド	ベンゾイルパーオキシサイド	ベンゾイルパーオキシサイド	ベンゾイルパーオキシサイド	ベンゾイルパーオキシサイド
全上使用量	10.3g	2.1g	30.9g	10.3g	10.3g	10.3g	10.3g	10.3g	10.3g	10.3g	10.3g
促進剤	0-スルホ安息香酸イミド	ジメチルプロトリン	エチレンテオ尿素	ジメチルプロトリン	0-スルホ安息香酸イミド	ジメチルアニリン	N, Nジエチルプロトリン	ジメチルプロトリン	0-スルホ安息香酸イミド	0-スルホ安息香酸イミド	0-スルホ安息香酸イミド
全上使用量	5.3g	5.3g	5.3g	5.3g	5.3g	1.0g	20.6g	5.3g	5.3g	5.3g	5.3g
処理条件	温度 40℃ 時間 2時間 カプセル化 有	温度 40℃ 時間 2時間 カプセル化 有	温度 40℃ 時間 4時間 カプセル化 有	温度 20℃ 時間 4時間 カプセル化 有	温度 40℃ 時間 2時間 カプセル化 有	温度 40℃ 時間 2時間 カプセル化 有	温度 20℃ 時間 6時間 カプセル化 有	温度 40℃ 時間 2時間 カプセル化 有	温度 40℃ 時間 2時間 カプセル化 有	温度 40℃ 時間 5分間 カプセル化 有	温度 40℃ 時間 5分間 カプセル化 無
試験結果	接着性 300 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 280 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 250 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 11000 cps (処理前粘度) (8900 cps)	接着性 280 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 270 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 250 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 10000 cps (処理前粘度) (8900 cps)	接着性 250 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 230 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 200 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 13000 cps (処理前粘度) (8900 cps)	接着性 290 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 250 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 230 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 11000 cps (処理前粘度) (8900 cps)	接着性 260 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 240 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 210 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 9000 cps (処理前粘度) (7000 cps)	接着性 260 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 240 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 210 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 10000 cps (処理前粘度) (7000 cps)	接着性 250 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 240 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 210 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 11500 cps (処理前粘度) (7500 cps)	接着性 270 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 260 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 230 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 9500 cps (処理前粘度) (7500 cps)	接着性 200 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 150 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 130 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 8900 cps (処理前粘度) (8900 cps)	接着性 210 kg/cm <sup>2</sup> ゲットライフ 160 kg/cm <sup>2</sup> 耐熱性 130 kg/cm <sup>2</sup> 処理後粘度 8900 cps (処理前粘度) (8900 cps)	測定出来ず 全上 全上 ゲル化 (8900 cps)

## (イ) 発明の効果

本発明の方法により得られる接着剤は、水系でありかつ増粘されているので取扱上安全であり、塗工性に優れていて、且つ経時的に安定な高い接着能をもつ。さらに乾燥後は、触媒系の主体である過酸化剤がカプセル化されているので(メタ)アクリレート単量体は硬化反応が起ることはなく、被着材面に油層をなし、且つ表面は予じめ存在する重合体により、ドライタッチな皮膜を形成しているため、被着材の貯蔵や運送に好適なものである。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社